



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 47 309 A 1**

⑤ Int. Cl.⁶:
C 08 L 77/02
C 08 J 3/28
C 08 J 5/00

⑳ Aktenzeichen: 197 47 309.1
㉔ Anmeldetag: 27. 10. 97
㉕ Offenlegungstag: 29. 4. 99

㉑ Anmelder:
Hüls AG, 45772 Marl, DE

㉒ Erfinder:
Scholten, Heinz, Dr., 45721 Haltern, DE; Christoph,
Wolfgang, 45768 Marl, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Verwendung eines Polyamids 12 für selektives Laser-Sintern

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern durch selektives Laser-Sintern von pulverförmigem Material, bei dem man als pulverförmiges Material ein Polyamid 12 mit folgenden Parametern:
Schmelztemperatur 185-189°C
Schmelzenthalpie 112 ÷ 17 J/g
Erstarrungstemperatur 138-143°C
verwendet. Das pulverförmige Polyamid 12 hat vorteilhaft eine mittlere Teilchengröße von 50 bis 150 µm.

DE 197 47 309 A 1

DE 197 47 309 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern durch selektives Laser-Sintern von pulverförmigen Materialien, bei dem man ein Polyamid 12 (Polylaurinlactam; PA 12) mit bestimmten physikalischen Parametern als pulverförmiges Material verwendet.

Bei der Entwicklung von Maschinen und Apparaten spielt die Herstellung von Mustern, Modellen und Prototypen eine wichtige, die Entwicklungszeit mitbestimmende Rolle. Die Herstellung solcher Formteile ist jedoch ihrerseits zeit-
aufwendig und beeinflusst daher ebenfalls die Entwicklungszeit. In neuerer Zeit ist unter der Bezeichnung selektives Laser-Sintern (oder Rapid Prototyping) ein Verfahren bekanntgeworden, das eine schnelle und kostengünstige Fertigung
solcher Formteile aus einem pulverförmigen Material, in der Regel einem Polymerpulver gestattet. Das Verfahren
schließt an das Computer-unterstützte Entwerfen (CAD; computer-aided design) an, welches ein Schichtbild des ge-
wünschten Formteils in digitalisierter Form liefert.

Zur Herstellung des Formteils wird das Polymerpulver in dünner Schicht auf einen absenkbaren Teller einer Sinter-
kammer aufgebracht, die auf eine Temperatur wenig unterhalb des Schmelzpunkts des Polymers erhitzt wurde. Die
Schichtdicke wird so gewählt, daß nach dem folgenden Laser-Sintern eine Schmelzschicht entsteht. Der Laser sintert
nach den Vorgaben des Rechners die Pulverteilchen zusammen. Danach wird der Teller um den Betrag der Schichtdicke,
üblicherweise 0,2 bis 2 mm, abgesenkt. Mit dem Aufbringen einer neuen Pulverschicht wiederholt sich der Vorgang.
Nach Ablauf der vorgewählten Anzahl von Zyklen entsprechend der vorgesehenen Zahl von Schichten ist ein Block ent-
standen, der äußerlich aus Pulver besteht. In seinem Inneren beherbergt er eine hochviskose Schmelze in der Form des
gewünschten Formteils. Nicht aufgeschmolzene Bereiche, in denen das Pulver noch in fester Form vorliegt, stabilisieren
die Form der Schmelze.

Danach wird der Block, bestehend aus Pulverhülle und Schmelze, langsam abgekühlt, und die Schmelze erstarrt bei
Unterschreitung der Erstarrungstemperatur des Polymeren. Dabei ist es von Vorteil, wenn der Block so lange bei der Er-
starrungstemperatur gehalten wird, bis die Phasenumwandlung abgeschlossen ist. Dies wird erreicht, indem im Tempe-
raturbereich der Phasenumwandlung eine geringe Abkühlrate gewählt wird, so daß die freiwerdende Erstarrungswärme
den Formkörper im Inneren des Blocks bis zum Abschluß der Phasenumwandlung exakt auf der Erstarrungstemperatur
hält. Nach Abkühlen wird der Block aus der Sinterkammer genommen und der Formkörper vom ungesinterten Polymer-
pulver getrennt. Das Pulver kann wieder für den Prozeß eingesetzt werden.

Die Anforderungen an ein optimales Polymer für das Lasersintern sind:

- Möglichst hohe Differenz zwischen Schmelztemperatur und Erstarrungstemperatur. Da die Erstarrungstempla-
tur bei reinen Polymerpulvern durch die physikalischen Grunddaten festgelegt ist, bedeutet die Schmelzpunkterhö-
hung durch Bildung einer neuen Kristallmodifikation einen großen Vorteil. Je größer die Differenz, um so geringer
ist der Schwund beim Erstarren und um so genauer trifft man die gewünschten Maße des Formkörpers. Eine Sen-
kung der Erstarrungstemperatur durch Additive oder Comonomere geht in der Regel zu Lasten der mechanischen
Eigenschaften.
- Möglichst hohe Schmelzenthalpie. Dadurch wird verhindert, daß Pulverteilchen, die sich in Nachbarschaft zu
vom Laserstrahl getroffenen Teilchen befinden, durch nicht zu verhindernde Wärmeleitung angeschmolzen werden
und damit außerhalb des gewünschten Bereichs ein Sintern stattfindet.

Das am häufigsten eingesetzte pulverförmige Polymer ist Polyamid 11 (PA 11); andere verwendete Polymere sind Po-
lyamid 6, Polyacetale, Polypropylen, Polyethylen und Ionomere. Auch Polycarbonate und Polystyrol sind bereits ver-
wendet worden. Neben ihrer chemischen Natur sind auch physikalische Parameter mitbestimmend für die Eignung der
Polymerpulver. In WO 95/11006 wird ein für das Laser-Sintern geeignetes Polymerpulver beschrieben, das bei der Be-
stimmung des Schmelzverhaltens durch Differentialscanningkalorimetrie (DSC) bei einer Scanning-Rate von
10–20°C/min keine Überlappung des Schmelzpeaks und des Erstarrungspeaks zeigt, einen ebenfalls durch DSC be-
stimmten Kristallinitätsgrad von 10 bis 90% aufweist, ein zählendurchschnittliches Molekulargewicht M_n von 30.000
bis 500.000 hat und dessen Quotient M_w/M_n im Bereich von 1 bis 5 liegt. Nach WO 96/04335 wird dieses Pulver zu-
sammen mit einem verstärkenden Pulver verwendet, dessen Schmelzpunkt erheblich höher liegt als der des Polymers,
z. B. mit Glaspulver.

Es wurde nun gefunden, daß sich Formkörper durch selektives Laser-Sintern von pulverförmigem Material vorteilhaft
herstellen lassen, wenn man als pulverförmiges Material ein Polyamid 12 mit folgenden Parametern:

Schmelztemperatur: 185–189°C

Schmelzenthalpie: 112±17 J/g

Erstarrungstemperatur: 138–143°C
verwendet.

Ein bevorzugtes Polyamid 12 weist die folgenden Parameter auf:

Schmelztemperatur: 186–188°C

Schmelzenthalpie: 100–125 J/g

Erstarrungstemperatur: 140–142°C.

Die verschiedenen Parameter wurden mittels DSC nach DIN 53 765, AN-SAA 0663 bestimmt. Die Messungen wur-
den mit einem Perkin Elmer DSC 7 mit Stickstoff als Spülgas und einer Aufheizrate sowie Abkühlrate von jeweils 20
K/min durchgeführt. Der Temperaturmeßbereich betrug –30°C bis +210°C.

Die erfindungsgemäße Verwendung des speziellen PA 12-Pulvers für das Laser-Sintern ist mit Vorteilen verbunden,
welche Pulver nach dem Stand der Technik nicht oder nur in geringerem Maße aufweisen. Dies gilt Überraschenderweise
auch für das übliche PA 12 sowie für das weithin als Pulver für selektives Laser-Sintern verwendete PA 11. Für diese Po-
lyamide sowie für erfindungsgemäße PA 12-Typen wurden die folgenden, für das Laser-Sintern relevanten Daten gemes-
sen:

Polyamid	Schmelztemperatur	Schmelzenthalpie	Erstarrungstemperatur
PA 12 ¹	187±1 °C	112±17 J/g	141±1 °C
PA 12 ²	177±1 °C	71±11 J/g	141±1 °C
PA 12 ³	176±1 °C	109±16 J/g	143±1 °C
PA 11 ⁴	186±1 °C	87±13 J/g	157±1 °C

- 1 erfindungsgemäßes PA 12
- 2 VESTAMID^(R) der Hüls AG (hydrolytisch polymerisiert)
- 3 ORGASOL^(R) der Elf Atochem S.A. (lösungspolymerisiert)
- 4 RILSAN^(R) der Elf Atochem S.A. (hydrolytisch polymerisiert)

Die Tabelle zeigt, daß das erfindungsgemäße PA 12 die günstigste Kombination aus (möglichst großer) Differenz von Schmelz- und Erstarrungstemperatur sowie (möglichst großer) Schmelzenthalpie zeigt. Daher kann die Temperatur in der Sinterkammer höher gehalten werden als bei den handelsüblichen Polyamiden. Im Ergebnis ist der Schwund beim Erstarren (Curl) niedriger und die Maßhaltigkeit der Formkörper höher als bei Verwendung dieser anderen Polyamide.

Formkörper aus dem erfindungsgemäß verwendeten Pulver haben eine so gute Oberfläche, daß sie für viele Zwecke keiner Nachbehandlung bedürfen. Zudem ist die Maßhaltigkeit der Formkörper besser als die von Formkörpern aus anderen Polyamiden. Wegen des verhältnismäßig scharfen Schmelzpeaks kann die Temperatur in der Form unschwer kurz unterhalb der Schmelztemperatur gehalten werden. Man muß also nicht unnötig viel Energie über den Laser einbringen und braucht trotzdem nicht zu befürchten, daß Teilchen in den nicht vom Laserstrahl überstrichenen Zonen zusammenbacken. Das Pulver in diesen Zonen eignet sich aus diesem Grunde besser zur Wiederverwendung als Pulver aus üblichem PA 12 oder aus PA 11. Nach dem Schmelzen des erfindungsgemäß zu verwendenden PA 12-Pulvers ist das flüssige Produkt wegen des höheren Schmelzpunktes deutlich niedrigerviskos als eine Schmelze aus üblichem PA 12 mit einer Temperatur, die entsprechend über dessen Schmelztemperatur liegt. Die Formkörper weisen vergleichsweise wenige Poren auf, was sich dadurch bemerkbar macht, daß ihre Dichte nur wenig unter der Dichte konventionell (d. h. durch Spritzguß, Extrudieren usw.) hergestellten Formkörper liegt. Entsprechend hoch ist die Festigkeit der Formkörper. PA 12 besitzt eine sehr große Zähigkeit, so daß die Formkörper hoch belastbar sind. Weiterhin ist die Wasseraufnahme von PA 12 sehr gering, so daß die Formkörper nicht zum Quellen neigen, wenn sie mit Wasser in Berührung kommen.

Das in dem Verfahren nach der Erfindung verwendete PA 12-Pulver ist an sich bekannt und wird zweckmäßig nach dem Verfahren der DE 29 06 647 B1 hergestellt. Dabei löst man PA 12 in Ethanol und läßt es unter bestimmten Bedingungen auskristallisieren, wodurch ein Pulver mit Teilchengrößen im µm-Bereich erhalten wird.

Hinsichtlich der übrigen Stoffparameter des PA 12 sowie der Verfahrensbedingungen des selektiven Laser-Sinterns weist das erfindungsgemäße Verfahren keine Besonderheiten auf. Die mittlere Teilchengröße und die Teilchengrößenverteilung bestimmen u. a. die Oberflächentoleranzen, die stets größer sind als der mittlere Teilchendurchmesser. Die PA 12-Pulver haben im allgemeinen mittlere Teilchengrößen von 50 bis 150 µm. Gegebenenfalls werden die Teilchen des wie zuvor beschrieben erhaltenen PA 12 durch Mahlen weiter zerkleinert und bedarfsgerecht klassiert.

Die Verfahrensparameter, wie Schichtdicke, Temperatur in der Form, Stärke der Laserstrahlung, Abstand der Schicht von der Strahlungsquelle, Bestrahlungszeit und Zyklusfrequenz, lassen sich für einen gegebenen Formkörper durch orientierende Versuche unschwer ermitteln.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Formkörpern durch selektives Laser-Sintern von pulverförmigem Material, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als pulverförmiges Material ein Polyamid 12 mit folgenden Parametern:

Schmelztemperatur: 185–189°C

Schmelzenthalpie: 112±17 J/g

Erstarrungstemperatur: 138–143°C
verwendet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyamid 12 die folgenden Parameter:

Schmelztemperatur: 186–188°C

Schmelzenthalpie: 100–125 J/g

Erstarrungstemperatur: 140–142°C
aufweist.

- Leerseite -